

改性天然橡胶 MG-30 和树枝状聚酰胺-胺对轮胎胎面胶耐磨性能的影响

范长亮,王静峰,刘恩冉,韩 菁,刘 谦*
(三角轮胎股份有限公司,山东 威海 264200)

摘要:研究甲基丙烯酸甲酯接枝改性的天然橡胶(NR)MG-30 和树枝状聚酰胺-胺(PAMAM)对全钢子午线轮胎胎面胶耐磨性能的影响。结果表明:与生产配方胶料相比,加入 MG-30 后的 NR 胶料的门尼特性和硫化特性均无明显变化、物理性能有所提高,但邵尔 A 型硬度增大;加入 PAMAM 后,NR/MG-30 并用胶的物理性能和耐磨性能明显提高,邵尔 A 型硬度减小。

关键词:天然橡胶;树枝状聚酰胺-胺;物理性能;耐磨性能;胎面胶
中图分类号:TQ332.5;U463.341+.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)09-0558-04

天然橡胶(NR)具有优异的综合性能,是全钢轮胎胎面胶的主要胶种,在轮胎工业中具有不可替代的作用,但 NR 分子结构固定,具有一些难以克服的缺点。对 NR 进行化学改性可以接枝上各种极性单体(如苯乙烯、马来酸酐和甲基丙烯酸甲酯等),以提高耐磨、耐屈挠、耐老化、抗湿滑以及与极性填料相容性等性能^[1-4]。甲基丙烯酸甲酯接枝 NR 具有很大的定伸应力和拉伸强度,与 NR 并用可以增大硫化胶的硬度和定伸应力。如应用到三角胶中,可提高硫化胶的硬度、强度以及与钢丝圈的粘合性能。

聚酰胺-胺(PAMAM)树枝状大分子是一种高度枝化的具有三维结构的高分子。随着侧链接枝代数的增加,分子尺寸逐渐增大并具有不同的表面基团。自从树枝状大分子出现以来,该聚合物因其独特的分子结构和物理化学性质而引起广泛兴趣并在众多领域具有较大的应用前景^[5-6]。

本工作研究甲基丙烯酸甲酯接枝改性 NR (MG-30)和 PAMAM 对全钢子午线轮胎胎面胶耐磨性能的影响。

作者简介:范长亮(1982—),男,山东临沂人,现在三角轮胎股份有限公司工作,博士,主要从事新材料在轮胎中的应用研究工作。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

NR,21[#] 标准胶,泰国产品;MG-30,中国热带农业科学院农产品加工研究所产品;炭黑 N115,山东贝斯特有限公司产品;氧化锌,青岛海燕有限公司产品;硬脂酸,江苏如皋双马化工有限公司产品;乙二胺(EDA)和丙烯酸甲酯(MA),美国 sigma 试剂公司产品;PAMAM 2.0G,实验室合成。

1.2 试验配方

小配合试验配方和生产配方如表 1 所示。

表 1 小配合试验配方和生产配方				份
组 分	1 [#] 试验配方	2 [#] 试验配方	生产配方	
NR	90	90	100	
MG-30	10	10	0	
PAMAM 2.0G	0	5	0	

注:配方其余组分和用量分别为炭黑 N115 40,白炭黑 15,硬脂酸 2,氧化锌 3,硫黄 1.5,促进剂 1,其他 7.5。

大配合配方是在小配合配方基础上额外加入了 5 份填充油。

1.3 主要设备和仪器

GK255N 型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;GK400N 型密炼机和 1.5 L 密炼机,德国克虏伯公司产品;MDR2000 型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;TS-2000M 型电

子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;
401B 型老化试验箱,江都试验机械厂产品;回弹性测试仪,意大利 Gibitre 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 PAMAM 的合成

(1)0.5G PAMAM 的合成。在冰水浴中磁力搅拌下,250 mL 烧瓶中加入 50 mL 甲醇和 12.0 g EDA,用滴液漏斗加入 137 g MA。滴加完后,撤去冰水浴在常温下反应 24 h,将溶液减压旋蒸除去甲醇和过量的 MA,得到淡黄色透明液体。同法按照 MA 8 倍过量可以得到 1.5G, 2.5G 和 3.5G 的产品。

(2)1.0G PAMAM 的合成。冰水浴中磁力搅拌下,将 48 g 0.5G 和 100 mL 甲醇加入 250 mL 三口烧瓶。用滴液漏斗向溶液中滴加 160 mL EDA,滴加完后撤去冰水浴在常温下反应 24 h。反应完成后将溶液旋蒸除去甲醇和过量的 EDA。用乙醚洗涤后真空抽去多余的甲醇和乙醚,得到 1.0G 纯品。同法按照 EDA 20 倍过量可以制备 2.0G,3.0G 和 4.0G 的产品。

1.4.2 小配合试验

小配合试验在 1.5 L 密炼机中进行,混炼工艺为:NR/MG-30→炭黑→白炭黑→小料^{1 min}→硫黄和促进剂^{140 ℃}→排胶。

1.4.3 大配合试验

大配合试验胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在 GK400N 型密炼机中进行,混炼工艺为:NR/MG-30→炭黑→白炭黑→小料^{50 s}→填充油^{30 s}→清扫^{100 ℃}→排胶;二段混炼在 GK255N 型密炼机中进行,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→排胶。

1.5 性能测试

胶料的硫化特性和物理性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果如表 2 所示。
从表 2 可以看出,与生产配方胶料相比,加入

表 2 小配合试验结果

项 目	1 [#] 试验配方			2 [#] 试验配方			生产配方		
门尼焦烧时间(127 ℃)/min	33.38			34.70			31.93		
硫化仪数据(150 ℃×40 min)									
M _L /(dN·m)	11.76			13.11			10.81		
M _H /(dN·m)	50.14			51.40			49.48		
t ₁₀ /min	7.43			7.47			7.60		
t ₉₀ /min	15.27			15.68			15.30		
硫化时间(150 ℃)/min	20	30	60	20	30	60	20	30	60
邵尔 A 型硬度/度	68	70	70	66	66	68	65	66	67
100%定伸应力/MPa	3.0	3.3	3.5	3.4	3.7	3.9	2.7	3.1	3.2
300%定伸应力/MPa	12.8	13.4	13.7	13.6	14.1	14.7	12.2	13.2	13.6
拉伸强度/MPa	25.7	25.3	25.2	26.8	26.6	26.1	25.5	25.1	24.6
拉断伸长率/%	514	487	499	496	478	453	527	501	469
拉断永久变形/%	30	28	24	30	28	24	30	26	22
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	133			136			132		
回弹值/%	44			45			44		
阿克隆磨耗量/cm ³	0.262			0.235			0.271		
100 ℃×24 h 老化后									
邵尔 A 型硬度/度	72			69			68		
300%定伸应力/MPa	12.7			12.9			12.4		
拉伸强度/MPa	25.5			25.9			25.1		
拉断伸长率/%	516			502			513		
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	118			113			115		

MG-30 和 PAMAM 2.0G 后的试验配方胶料的门尼焦烧时间, t_{10} , t_{90} , M_L 和 M_H 相差不大。MG-30 和 PAMAM 2.0G 对胶料的硫化特性无较大影响。

由于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)链段属于塑料,具有较大的硬度,因此胎面胶配方中加入 MG-30 后,胶料的邵尔 A 型硬度明显增大。从表 2 可以看出,加入 10 份 MG-30 后,胶料的 100% 和 300%定伸应力与撕裂强度增大。在 NR/MG-30 并用胶中加入 5 份 PAMAM 2.0G 后,胶料的邵尔 A 型硬度相比只加入 MG-30 明显下降,而定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均增大。

从表 2 还可以看出,加入 MG-30 后,胶料的耐磨性能提高。而在 MG-30/NR 并用胶中加入 5 份 PAMAM 2.0G 后,胶料的耐磨性能继续提高。这是因为 MG-30 和 NR 虽然可以共硫化,但是 MG-30 的 PMMA 链段本身仅仅能够赋予 NR 一定的刚性而无法有效增大分子间作用力;当加入 PAMAM 2.0G 后,由于 PAMAM 含有大量的酰胺键和末端氨基可以与 PMMA 链段以氢键相连,从而有效地增大了分子间作用力,提高了胶料的强伸性能和耐磨性能。

小配合试验结果表明:加入 PAMAM 2.0G 后的胶料的门尼粘度、邵尔 A 型硬度等数据与生产配方胶料相似,因此采用 2[#] 试验配方进行大配合试验。

2.2 大配合试验

大配合试验结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,与生产配方胶料相比,在胎面胶配方中加入 MG-30 和 PAMAM 2.0G 后,对试验配方胶料的门尼特性和硫化特性影响不大。

从表 3 还可以看出,与生产配方胶料相比, MG-30 和 PAMAM 2.0G 可以明显增大胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度,阿克隆磨耗量降低了约 10%,耐磨性能提高显著。

3 结语

(1)与生产配方胶料相比,加入 MG-30 后的 NR 胶料的门尼特性和硫化特性均无明显变化、物理性能有所提高,但邵尔 A 型硬度增大,影响

表 3 大配合试验结果

项 目	2 [#] 试验配方		生产配方	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	67		65	
炭黑分散度 ¹⁾				
X	6.37		6.35	
Y	9.30		9.26	
硫化仪数据(143℃)				
$M_L/(dN \cdot m)$	12.86		10.63	
$M_H/(dN \cdot m)$	49.05		47.23	
t_{10}/min	7.98		7.25	
t_{90}/min	15.87		15.65	
硫化时间(143℃)/min	30	45	30	45
密度/(Mg·m ⁻³)	1.149	1.149	1.150	1.151
邵尔 A 型硬度/度	67	68	66	67
300%定伸应力/MPa	13.4	13.4	12.5	12.6
拉伸强度/MPa	27.6	27.8	25.5	25.7
拉断伸长率/%	511	526	532	544
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	133	135	126	128
回弹值/%	46	47	46	47
阿克隆磨耗量/cm ³	0.241	0.237	0.268	0.260
裂口增长 6 mm 屈挠次数×10 ⁻⁴	47	47	46	46
100℃×24 h 老化后				
邵尔 A 型硬度/度	70	71	69	70
300%定伸应力/MPa	13.6	13.7	12.8	12.6
拉伸强度/MPa	27.8	27.9	25.8	26.0
拉断伸长率/%	499	498	520	522
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	130	131	124	126

注:1)X 表示炭黑及填料在混炼胶中的分散度,Y 表示混炼胶中的炭黑及填料超大颗粒分布指数。X 和 Y 越大,分散性越好。胶料的工艺性能。

(2)PAMAM 2.0G 加入 NR/MG-30 并用胶中,胶料的硫化特性和物理性能变化不大,但邵尔 A 型硬度下降,强伸性能和耐磨性能提高。

参考文献:

[1] 谢磊,李青山.天然橡胶的改性[J].世界橡胶工业,2008,35(10):1-4.

[2] 董智贤,周彦豪,谭丽霞,等.马来酸酐溶液法接枝改性天然橡胶的研究[J].弹性体,2004,14(5):1-5.

[3] 吕明哲,黄茂芳,李普旺,等.环氧化天然橡胶在高聚物改性中的应用进展[J].特种橡胶制品,2009,30(1):55-59.

[4] 赵旭升,贾德民,罗远芳,等. NR/环氧化天然橡胶共混物的动态力学性能[J].橡胶工业,1999,46(9):524-526.

[5] 崔玉花,杨金红,崔玉,等.高纯度树状大分子聚酰胺-胺的合成与表征[J].应用化学,2012,29(5):498-502.

[6] 杨惠,张巍,杨世伟,等.聚酰胺-胺类树枝状大分子的合成与应用研究进展[J].应用化工,2009,38(4):596-603.

Effect of Modified NR MG-30 and Dendritic PAMAM on Wear Resistance of Tread Compound

FAN Chang-liang, WANG Jing-feng, LIU En-ran, HAN Jing, LIU Qian
(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The effect of methyl methacrylate grafted NR MG-30 and dendritic PAMAM on the wear resistance of radial tire tread compound was investigated. The results showed that, compared with that of current product, the Mooney characteristics and curing behavior of NR/MG-30 blend changed little, the physical properties were improved, but the shore A hardness increased. The physical properties and wear resistance of NR/MG-30 blend were improved significantly by adding PAMAM, and the shore A hardness decreased.

Key words: NR; dendritic PAMAM; physical property; wear resistance; tread compound

米其林 2014 上半年利润提高 23%
中图分类号: TQ336.1; U463.341 文献标志码: D
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 7 月 29 日报道:

米其林集团公布,截至 2014 年 6 月 30 日,其 2014 年上半年净利润为 6.24 亿欧元,净销售额超过 96 亿欧元,而 2013 年上半年利润为 5.07 亿欧元,销售额超过 101 亿欧元。

基于 2014 年 6 月 30 日的汇率,2014 财政年度上半年米其林登记净收益为 8.518 亿美元,净销售额 132 亿美元,其收益销售比为 6.4%。

米其林 2014 财政年度上半年的营业收入为 11 亿欧元(约 16 亿美元),同比增长低于 1%。表 1 所示为 2014 年上半年米其林轮胎部门的净销售额和营业收入数据。

表 1 2014 年上半年米其林轮胎部门的 净销售额和营业收入数据 亿美元		
轮胎类别	净销售额	营业收入
消费轮胎	70	8.027
载重轮胎	40	3.085
特种轮胎	21	4.71

米其林公司称,2014 年下半年,全球成熟市场及中国对轿车、轻型载重和载重轮胎的需求将继续增长。另一方面,其他新兴市场正在放缓,特别是原配胎市场部分。同时推土机原配胎的需求

将持续大幅提高,而矿业公司对轮胎的需求将继续拉低至年底,尽管从上年度对比值看第 4 季度经济增长情况将较好。
(肖大玲摘译 吴淑华校)

一种无内胎的成品外胎的胎里露线修补方法

中图分类号: U463.341; TQ336.1 文献标志码: D
由风神轮胎股份有限公司申请的专利(公开号 CN 103847113A,公开日期 2014-06-11)“一种无内胎的成品外胎的胎里露线修补方法”,涉及的无内胎成品轮胎胎里露线修补方法为:将成品轮胎因胎里露线需修补的部位补贴胶片;利用轮胎空气定型机的水胎工作气缸外筒,先将胶囊整体套入气缸外筒,在向胶囊内充风的同时胶囊定型机中心机构下降,胶囊顺利地被拉入成品轮胎腔体内;将成品轮胎装回硫化罐采用内压热水硫化,使胎里修补部位麻面效果达到正常成品轮胎水平。本发明能够将胶囊重新装回轮胎腔体内,并装回硫化罐采用内压热水硫化,解决了胶囊返回轮胎腔体二次重定难、轮胎商标和字体易重影等难点,达到胎里缺陷修补部位的麻面效果与周围反差很小,麻面、排风线效果良好,用户接受的效果。

(本刊编辑部 马 晓)